

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑨7 EP 0 734 316 B 1

⑩ DE 694 20 861 T 2

⑤1 Int. Cl. 7:
B 29 C 49/22
B 65 D 1/02
B 32 B 27/36
C 08 L 67/02

- ②1 Deutsches Aktenzeichen: 694 20 861.2
⑧6 PCT-Aktenzeichen: PCT/US94/14350
⑨6 Europäisches Aktenzeichen: 95 905 924.7
⑧7 PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 95/16554
⑧6 PCT-Anmeldetag: 13. 12. 1994
⑧7 Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: 22. 6. 1995
⑨7 Erstveröffentlichung durch das EPA: 2. 10. 1996
⑨7 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 22. 9. 1999
④7 Veröffentlichungstag im Patentblatt: 10. 2. 2000

③0 Unionspriorität:

165571 15. 12. 1993 US
349173 05. 12. 1994 US

⑦3 Patentinhaber:

Continental Pet Technologies, Inc., Florence, Ky.,
US

⑦4 Vertreter:

Patentanwalt Hans E. Ruschke & Kollegen, 81679
München

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC,
NL, PT, SE

⑦2 Erfinder:

COLLETTE, Wayne N., Merrimack, NH 03054, US;
SCHMIDT, Steven L., Merrimack, NH 03054, US;
KRISHNAKUMAR, Suppayan M., Nashua, NH
03062, US

⑤4 MEHRSCICHTIGER VORFORMLING UND BEHÄLTER AUS POLYÄTHYLENNAPHTALAT (PEN) UND DESSEN
HERSTELLUNGSVERFAHREN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 694 20 861 T 2

DE 694 20 861 T 2

08.10.99

EU 377 HJ

95905924.7

CONTINENTAL PET TECHNOLOGIES INC.

7310 Turfway Road

Suite 490

Florence KY 41042

USA

Mehrschichtiger Vorformling und Behälter aus Polyethylennaphthalat (PEN) und
dessen Herstellungsverfahren

Gebiet der Erfindung

Diese Erfindung bezieht sich auf Verbesserungen bei blasgeformten Kunststoffbehältern und insbesondere auf Vorformlinge und Behälter mit vielschichtigen transparenten Seitenwänden, die eine Homopolymermischung oder ein Copolymer von Polyethylennaphthalat (PEN) für gesteigerte Wärme- und Sperrigenschaften umfassen sowie eine oder mehrere zusätzliche Schichten, die der hohen Orientierungstemperatur und den planaren Streckungsverhältnissen von PEN unter Beibehaltung der Transparenz des Behälters widerstehen. Der Behälter ist insbesondere nützlich als Mehrweg- und/oder Heißfüll-Getränkebehälter.

Hintergrund der Erfindung

Der Markt für Mehrwegflaschen für kohlensäurehaltige Erfrischungsgetränke („carbonated soft drinks“, CSD) aus Polyethylenterephthalat (PET) hat seit der Einführung 1987 durch CONTINENTAL PET TECHNOLOGIES weltweit einen großen Zuwachs erfahren. Diese Flaschen sind kommerziell im größten Teil Europas und in Zentral- und Südamerika erhältlich und fassen nun auch auf dem ostasiatischen Markt Fuß.

Mehrwegflaschen reduzieren bestehende Deponie- und Recyclingprobleme, wie sie sich für Einweg-Getränkeflaschen aus Plastik ergeben. Darüberhinaus liefert eine Mehrwegflasche einen sichereren, leichteren Kunststoffbehälter auf den bisher von Glas dominierten Märkten, wo die Verwendung von Einwegverpackungen gesetzlich verboten ist. Das Ziel besteht darin, eine Mehrwegflasche zu produzieren, die die notwendigen physikalischen Eigenschaften aufweist, um viele Nachfüllzyklen zu überstehen, und dabei immer noch wirtschaftlich in der Produktion ist.

Im allgemeinen muß eine Mehrweg-Kunststoffflasche ihre funktionellen und ästhetischen Eigenschaften mindestens für 10 und vorzugsweise für über 20 Zyklen bzw. Durchläufe behalten, um als wirtschaftlich sinnvoll angesehen werden zu können. Ein Durchlauf besteht aus (1) einer Heißlaugenwäsche des leeren Behälters, gefolgt von (2) einer Prüfung (vor und/oder nach der Wäsche) auf Verschmutzungen und einem Produktabfüllen/Verschließen, (3) der Lagerung, (4) der Auslieferung an den Groß- und Einzelhandel und (5) dem Verkauf, der Verwendung und der Lagerung der leeren Behälter durch den Konsumenten, gefolgt von der eventuellen Rückgabe an den Abfüller.

Mehrwegbehälter müssen verschiedene Schlüsselkriterien erfüllen, um kommerziell sinnvoll zu sein:

1. hohe Klarheit (Transparenz), um eine Sichtprüfung zu erlauben;
2. Maßbeständigkeit über die Lebensdauer des Behälters; und
3. Beständigkeit gegen laugenwäscheinduzierte Spannungsrißbildungen und Leckschäden

Ein kommerziell erfolgreicher PET-Mehrweg-CSD-Behälter wird zur Zeit von der Coca Cola Company in Europa (im folgenden „Behälter nach dem Stand der Technik“ genannt) vertrieben. Dieser Behälter besteht aus einer einzelnen Schicht aus einem Polyethylenterephthalat (PET)-Copolymer mit einem 3 - 5 %-igen Comonomer-Anteil, wie etwa 1,4-Zyklohexandimethanol (CADM) oder Isophthalsäure (IPA). Der Vorformling, aus dem die Flasche streckblasgeformt wird, hat eine Seitenwanddicke in der Größenordnung von 5-7mm oder das 2-2,5 fache eines Vorformlings einer Einwegflasche. Das führt zu einer größeren mittleren Flaschenseitenwanddicke (d.h. 0,5-0,7mm), die erforderlich ist für Beständigkeit gegen Mißbrauch und Maßbeständigkeit, basierend auf einem planaren Streckungsverhältnis von ungefähr 10:1. Die mittlere Kristallinität im Mantel (zylindrischer Seitenwandabschnitt unterhalb des Labels) beträgt ungefähr 15-20%. Der hohe Copolymergehalt verhindert beim Formen des Vorformlings während des Spritzblasens eine sichtbare Kristallisation, d.h. eine Trübung. Eine Trübung des Vorformlings ist nicht wünschenswert, da sie zu einer Trübung der Flasche führt, was eine Sichtüberprüfung behindert, wie sie für kommerziell erhältliche Mehrwegbehälter erforderlich ist.

Verschiedene Aspekte dieses Behälters nach dem Stand der Technik werden beschrieben in den US-PS 4,725,464, 4,755,404, 5,066,528 und 5,198,248 der CONTINENTAL PET TECHNOLOGIES.

Der Behälter nach dem Stand der Technik hat eine Lebensdauer von mehr als 20 Nachfülldurchgängen bei Laugenwäschetemperaturen von über 60°C gezeigt. Obwohl erfolgreich, besteht kommerzieller Bedarf für einen verbesserten Behälter, der eine erhöhte Waschtemperatur von mehr als 60°C zuläßt und noch we-

niger den Produktgeschmack übernimmt. Letzteres tritt auf, wenn sich Geschmackszutaten eines ersten Produktes (z.B. Root Beer) an der Flaschenseitenwand absetzen und dann beim späteren Füllzyklus in ein zweites Produkt (z.B. Club Soda) eindringen, wodurch der Geschmack des zweiten Produkts beeinflusst wird. Eine erhöhte Waschttemperatur kann auch deshalb wünschenswert sein, um die Effektivität zu erhöhen und/oder die Zeit der Laugenwäsche herabzusetzen, und kann darüberhinaus bei bestimmten Produkten wie Saft oder Milch erforderlich sein.

Polyethylennaphthalat (PEN) ist ein anderer möglicher Polyester zur Verwendung in blasgeformten Behältern. PEN hat eine erwünschte Sauerstoffsperrfähigkeit - ungefähr 5 mal so groß wie für PET- und eine höhere Wärmestabilitätstemperatur - ungefähr 120°C (250°F) im Vergleich zu ungefähr 80°C (175°F) für PET. Diese Eigenschaften wären nützlich bei Behältern für sauerstoffempfindliche Produkte (z.B. Nahrungsmittel oder Kosmetik) und/oder Behältern, die hohen Temperaturen ausgesetzt werden (z.B. Mehrweg- oder Heißfüllbehälter). PEN ist jedoch wesentlich teurer als PET und stellt andere Verfahrensanforderungen, so daß PEN in einem kommerziellen blasgeformten Getränkebehälter bisher nicht erfolgreich verwendet worden ist.

Die vorliegende Erfindung sieht ein Verfahren zum Formen eines Behälters mit einer im wesentlichen transparenten vielschichtigen Seitenwand vor, wobei bei einer angehobenen Temperatur ein Vorformling mit einem im wesentlichen amorphen und transparenten vielschichtigen seitenwandbildenden Abschnitt mit einer ersten Schicht aus einem ersten Polymermaterial und einer zweiten Schicht aus einem zweiten Polymermaterial geformt wird, wobei weiterhin der Vorformling abgekühlt und dann wiedererhitzt und ausgedehnt wird, um den Behälter zu formen, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Polymermaterial Material A ist, das ein spannungskristallisierbares Homopolymer, ein Copolymer oder eine Mischung von Polyethylennaphthalat (PEN) umfaßt, oder Material B, das ein im wesentlichen amorphes Copolymer oder eine Mischung aus Polyethylen-

naphthalat (PEN) und Polyethylenterephthalat (PET) umfaßt, und daß das zweite Polymermaterial eines ist, das im wesentlichen transparent bleibt, wenn es bei einer Temperatur innerhalb des Orientierungstemperaturbereiches des ersten Polymermaterials gestreckt wird, wobei das zweite Polymermaterial spannungshärtbar ist, wenn das erste Polymermaterial B ist; das Kühlen unterhalb der Einfriertemperatur des ersten Polymermaterials durchgeführt wird und dann das Erhitzen der ersten und zweiten Schichten innerhalb des Orientierungstemperaturbereiches des ersten Polymermaterials durchgeführt wird, wobei der Orientierungstemperaturbereich in der Größenordnung von 11 bis 38°C oberhalb der Einfriertemperatur des ersten Polymermaterials liegt, wenn das erste Polymermaterial Material B ist; und das Ausdehnen des Vorformlings innerhalb des Orientierungstemperaturbereiches des ersten Polymermaterials durchgeführt wird, um einen Behälter mit einer im wesentlichen transparenten vielschichtigen Seitenwand zu bilden, wobei die Seitenwand eine spannungskristallisierte erste Polymermaterialschiicht hat, wenn das erste Polymermaterial Material A ist, oder eine im wesentlichen amorphe erste Polymerschicht und eine spannungsgehärtete zweite Polymermaterialschiicht, wenn das erste Polymermaterial B ist.

Die vorliegende Erfindung sieht weiterhin einen unitären ausgedehnten vielschichtigen Behälter vor mit äußeren Innen- und Außenschichten aus einem ersten Polymermaterial, das ein spannungskristallisierbares Homopolymer, ein Copolymer oder eine Mischung von Polyethylnaphthalat (PEN) umfaßt, und mit einer inneren Kernschicht aus einem zweiten Polymermaterial, das ein Homopolymer, ein Copolymer oder eine Mischung von Polyethylenterephthalat (PET) umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmekristallisationsgrad des zweiten Polymermaterials wesentlich geringer ist als der des ersten Polymermaterials innerhalb des Orientierungstemperaturbereiches zur Spannungskristallisation des ersten Polymermaterials und wobei die äußeren Schichten spannungskristallisiert sind und der Behälter im wesentlichen transparent ist.

In Übereinstimmung mit der Erfindung sind ein Vorformling und ein Behälter vorgesehen und Verfahren zum Herstellen derselben, wobei der Vorformling und der Behälter mindestens eine Schicht aus einem ersten Polymer umfassen, das Polyethylenaphthalat (PEN) für gesteigerte Sperreigenschaften und/oder Hitzebeständigkeit umfaßt. Das erste Polymer ist ein Homopolymer-Copolymer oder eine Mischung aus PEN. Das PEN liegt in einer vielschichtigen Struktur vor, in der die andere Polymerschicht (oder Schichten) verarbeitet und insbesondere blasgeformt werden können bei den Temperaturen und Streckungsverhältnissen, die zum Anheben der physikalischen Eigenschaften von PEN durch Spannungsorientierung und Kristallisation erforderlich sind.

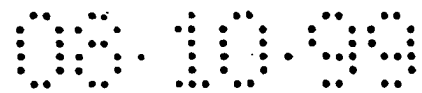
Die mindestens eine Schicht aus einem ersten Polymer kann eine Außen- oder eine Innenschicht sein. Sieht man das PEN an der Außenschicht vor, wird dadurch die Hitzebeständigkeit angehoben und das Übernehmen von Produktgeschmack verringert. Sieht man PEN an der Innenschicht vor, wird jedoch auch die Wärmebeständigkeit angehoben und ein Kontakt des Produkts mit PEN verhindert, wenn ein solcher Kontakt vermieden werden soll.

In einer ersten Ausführungsform mit einem hohem PEN-Anteil umfaßt die Behälterseitenwand Innen- und Außen- (äußere) Schichten aus einem spannungsgehärteten Copolymer oder einer Mischung mit hohem PEN-Anteil mit PEN in der Größenordnung von 80-100% und PET in der Größenordnung von 0-20% bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht, und eine innere Kernschicht aus einem nicht-spannungshärtbaren Polyester wie PETG. PETG ist ein Copolymer von Polyethylenterephthalat (PET) mit Zyklohexandimethanol (CHDN) in der Größenordnung von 30%. Alternativ kann die Kernschicht aus PEN/PETG bestehen. PEN ist an der Oberfläche (äußere Schichten) für gesteigerte Werte vorgesehen, beinhaltend eine größere Beständigkeit gegen Sauerstoffdurchlaß und gute physikalische Eigenschaften, d.h. hohe Stoßkraft, Druckbeständigkeit, Spannungsrißbeständigkeit, geringe Übernahme von Produktgeruch und Hitzebeständigkeit. Die PETG-Schicht ist im wesentlichen nicht kristallisierbar und

kann bei der Orientierungstemperatur und den optimalen Bereichsstreckungsverhältnissen für die äußeren Schichten mit hohem PEN-Anteil gestreckt werden. Darüberhinaus haftet PETG an den Schichten mit hohem PEN-Anteil und blättert im ausgedehnten Behälter nicht ab. Weiterhin stellt die Kern-PETG-Schicht die notwendige Wanddicke für die Steifigkeit und Festigkeit der gesamten Verpackung zur Verfügung bei reduzierten Kosten im Vergleich zu PEN. Als spezifisches Beispiel kann ein Mehrwegbehälter für kohlensäurehaltige Getränke eine im wesentlichen transparente vielschichtige Seitenwand mit Innen- und Außenschichten mit einem PEN-Anteil in der Größenordnung von 90% und PET in der Größenordnung von 10% bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht aufweisen und eine Kernschicht aus PETG, wobei die relativen Wanddicken der Innen-: Kern-: Außen-Schichten in der Größenordnung von 25:50:25 liegen.

Bei diesen hohen PEN-Konzentrationen könnte für die Kernschicht kein PET-Homopolymer verwendet werden aufgrund seiner Orientierungstemperatur, die sehr viel niedriger ist als die Orientierungstemperatur von PEN - d.h. PEN hat eine minimale Orientierungstemperatur in der Größenordnung von 127°C (260°F), basierend auf einer Einfriertemperatur in der Größenordnung von 123°C (255°F). Bei diesen Temperaturen würde ein PET-Homopolymer anfangen, zu kristallisieren und nicht länger ein Spannungshärten (Orientierung) durchlaufen und der resultierende Behälter würde trüb sein und eine unzureichende Festigkeit aufweisen. Im Gegensatz dazu ist PETG im wesentlichen nicht kristallisierbar und kann bei der Orientierungstemperatur von PEN und bei den optimalen Bereichsstreckungsverhältnissen für PEN, d.h. in der Größenordnung von 15-20:1, gestreckt werden.

In einer zweiten Ausführungsform mit niedrigem PEN-Anteil umfaßt die Behälterseitenwand Innen- und Außenschichten aus einem spannungsgehärteten Copolymer oder einer Mischung mit niedrigem PEN-Anteil mit PEN in der Größenordnung von 1-20% und PET in der Größenordnung von 80-99% bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht und eine innere Kernschicht aus einem span-



nungsgehärteten Polyester wie PET. Bei diesen niedrigen PEN-Anteilen kann für die spannungsgehärteten Innen- und Außenschichten mit niedrigem PEN-Anteil und die spannungsgehärtete Kernschicht aus PET eine akzeptable Anpassung der Orientierungstemperatur und der Streckungsverhältnisse erzielt werden. In einem spezifischen Beispiel umfaßt ein Heißfüllbehälter mit einer transparenten Seitenwand Innen- und Außenschichten mit PEN in der Größenordnung von 10% und PET in der Größenordnung von 90% und eine Kernschicht aus einem Copolymer-PET mit niedrigem Anteil, wobei das Dickenverhältnis für die Innen- : Kern- : Außen-Schichten in der Größenordnung von 30:40:30 liegt. Das Copolymer-PET mit niedrigem Anteil kann ein Copolymer in der Größenordnung von 10% bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers haben und vorzugsweise in der Größenordnung von 0-2%. Diese Ausführungsform liefert eine gute Balance zwischen den gesteigerten physikalischen Eigenschaften von PEN (an der Oberfläche) gegenüber den höheren Kosten und Verfahrenserfordernissen von PEN.

In einer dritten Ausführungsform mit mittlerem PEN-Anteil umfaßt die Behälterseitenwand Innen- und Außenschichten aus im wesentlichen amorphen PEN-Copolymeren oder Mischungen, die PEN in der Größenordnung von 20-80% umfassen und einen anderen Polyester wie PET in der Größenordnung von 80-20% sowie eine spannungsgehärtete innere Kernschicht aus Polyester wie PET. In allen spezifischen Beispielen kann ein Mehrwegbehälter für kohlensäurehaltige Getränke Innen- und Außenschichten aus PEN in der Größenordnung von 50% und PET in der Größenordnung von 50% bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht haben und eine Kernschicht aus einem Copolymer-PET mit niedrigem Anteil, wobei das Dickenverhältnis der Innen- : Kern- : Außen-Schichten in der Größenordnung von 30:40:30 liegt. In einem zweiten Beispiel hat die aus denselben Materialien bestehende Seitenwand eines Heißfüllbehälters ein Dickenverhältnis zwischen Innen- : Kern- : Außen-Schichten in der Größenordnung von 15:70:15. Die Kernschicht aus PET durchläuft eine Spannungshärtung, um die Materialverteilung während des Blasformens zu steuern.

Diese und andere Merkmale der Erfindung werden genauer beschrieben in der folgenden detaillierten Beschreibung und den Zeichnungen der ausgewählten Ausführungsformen.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Fig. 1 ist eine schematische und teilweise weggebrochene Querschnittsansicht einer 1,5l-Mehrwegflasche für kohlensäurehaltige Getränke nach einer Ausführungsform der Erfindung;

Fig. 2 ist eine vergrößerte Teilansicht entlang der Schnittlinie 2-2 aus Fig. 1 und zeigt genauer äußere (Innen- und Außen-)Schichten aus PEN und eine innere (Kern-)Schicht aus einem zweiten Polymer;

Fig. 3 ist eine schematische Darstellung und zeigt einen typischen Zyklus oder eine Schleife, die ein Mehrwegbehälter durchlaufen muß;

Fig. 4 ist eine schematische Querschnittsansicht durch einen Einspritzformhohlraum, der geeignet ist zum Herstellen eines vielschichtigen Vorformlings in Übereinstimmung mit der Erfindung;

Fig. 5 ist eine vergrößerte Teilansicht des Bodens des Formhohlraums aus Fig. 4 und zeigt eine gewisse Menge von PEN, die eingespritzt wird, und das Abkühlen beim Kontakt mit den Formwandoberflächen, um die äußeren (Innen- und Außen-) Schichten des Vorformlings zu bilden;

Fig. 6 ist eine vergrößerte Teilansicht ähnlich Fig. 5 und zeigt eine gewisse Menge eines zweiten Polymers, das eingespritzt wird, um die innere (Kern-) Schicht zu bilden, und die Tunnelströmung sowohl von PEN als auch dem zweiten Polymer, um den vielschichtigen Vorformling zu bilden;

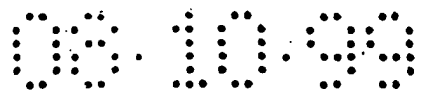


Fig. 7 ist eine vergrößerte Querschnittsansicht des resultierenden vielschichtigen Vorformlings dieser Erfindung;

Fig. 8 ist eine vergrößerte Teilansicht und zeigt im Querschnitt den Boden eines aus dem Vorformling aus Fig. 7 hergestellten Behälters;

Fig. 9 ist eine Teilquerschnittsansicht einer alternativen Vorformlingsausführungsform mit einem dritten Einspritzen von PEN, das das zweite Polymer in einem mittleren Abschnitt des bodenbildenden Abschnittes ersetzt; und

Fig. 10 ist eine vergrößerte Teilansicht und zeigt im Querschnitt den Boden eines aus dem Vorformling von Fig. 9 hergestellten Behälters.

Detaillierte Beschreibung

Unter Bezugnahme auf die Zeichnungen zeigt Fig. 1 eine 1,5l-Mehrwegflasche für kohlensäurehaltige Getränke, die eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfaßt. Die Flasche 10 ist ein unitärer ausgedehnter Kunststoffvorformlingsbehälter mit einer im wesentlichen transparenten vielschichtigen Seitenwand und ist hergestellt aus dem vielschichtigen Vorformling aus Fig. 7. Der Behälterkörper hat ein offenes Oberende mit einem Halsabschnitt 12 mit kleinem Durchmesser und äußeren Schraubgewinden zum Aufnehmen eines Schraubverschlusses (nicht gezeigt) und ein geschlossenes Bodenende oder einen Boden 18. Zwischen dem Halsabschluß 12 und dem Boden 18 befindet sich eine im wesentlichen vertikal angeordnete Seitenwand 15 (definiert durch die vertikale Achse oder Mittellinie CL der Flasche), die einen oberen, verjüngten Schulterabschnitt 14 und einen im wesentlichen zylindrischen Mantelabschnitt 16 umfaßt. Der Boden 18 ist ein verdickter Boden vom Champagnertyp mit einem verdickten mittleren Einspritzabschnitt 20 und einer radial auswärts in Richtung der Seitenwand befindlichen auswärts konkaven Kuppel, einem einwärts konkaven



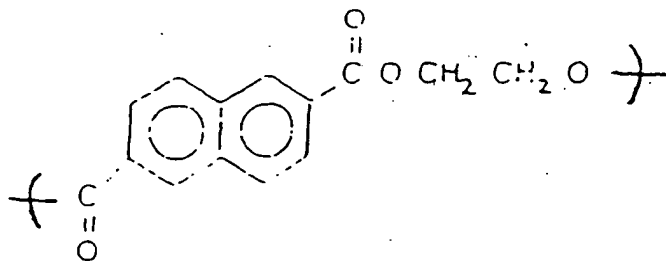
Glockenbereich 24 und einem radial anwachsenden und bogenförmigen äußeren Bodenabschnitt 26 für einen sanften Übergang zum Seitenwandmantel 16. Der Glockenbereich 24 ist ein im wesentlichen ringförmiger Bereich um einen Standing herum, auf dem die Flasche ruht. Der Glockenbereich ist relativ dick, um Spannungsrissen zu widerstehen. Die Kuppel und der Glockenbereich bilden einen verdickten Bodenabschnitt, der ungefähr 3-4 mal so dick ist wie der Mantel 16. Oberhalb des Glockenbereiches liegt ein dünnerer äußerer Bodenabschnitt 26 mit ungefähr 50-70% der Dicke des verdickten Bodenabschnittes mit anwachsender Orientierung bis zu seinem Übergang in die Seitenwand. Der dünnere äußere Bodenabschnitt 26 liefert eine verbesserte Stoßfestigkeit.

Die vielschichtige Seitenwand der Flasche 10 ist in Fig. 1 aufgrund des kleinen Maßstabs nicht besonders dargestellt. Fig. 2 zeigt jedoch im Querschnitt den Mantelabschnitt 16 mit äußeren (Innen- und Außen-) PEN-Schichten 32 und 34 und einer inneren (Kern-) Schicht 30 aus einem zweiten Polymer. In dieser Ausführungsform ist das zweite Polymer ein im wesentlichen nicht kristallisierbares Copolymer mit hohem PET-Anteil, bekannt als PETG, oder eine Mischung aus PETG und PEN. Die Mantelkernschicht 30 ist ungefähr 0,24 mm (0,0093 inches) dick und die Mantelinnen- und Außenschichten 32 und 34 sind jeweils ungefähr 0,12 mm (0,0047 inches) dick. Die Schulter 14 und der Boden 18 werden weniger gestreckt und daher dicker und weniger orientiert als der Mantel 16. Der Behälter ist ungefähr 335 mm (13,2 inches) hoch und hat einen (größten) Durchmesser von ungefähr 92 mm (3,6 inches).

Ein Vorformling zur Herstellung des Behälters aus Fig. 1 ist in Fig. 7 gezeigt. Der Vorformling 110 hat einen mantelbildenden Abschnitt 116 mit einer Wanddicke von ungefähr 7 mm (0,280 inches) mit einer Vorformlingskernschicht 130 von ungefähr 3,5 mm (0,140 inches) Dicke und Innen- und Außenschichten 132 und 134, die jeweils ungefähr 1,8 mm (0,070 inches) dick sind. Der Behältermantel 16 wird bei einem mittleren planaren Streckungsverhältnis von ungefähr 15:1 gestreckt. Das planare Streckungsverhältnis ist das Verhältnis der mittleren Dicke

des mantelbildenden Abschnittes 116 des Vorformlings zur mittleren Dicke des Behältermantels 16, wobei der „Durchschnitt“ entlang der Länge des jeweiligen Vorformlings- oder Behälterabschnitts genommen wird. Für Mehrwegflaschen für kohlensäurehaltige Getränke mit ungefähr 0,5-2,0l pro Volumen und ungefähr 0,5 -0,8 mm Mantelwanddicke beträgt ein bevorzugtes planares Streckungsverhältnis ungefähr 12-20: 1 und noch bevorzugter ungefähr 15-20:1. Die Umfangsstreckung liegt vorzugsweise beim 6 - 7fachen und die axiale Streckung beim 3-4fachen. Dadurch wird ein Behältermantel mit der gewünschten Beständigkeit gegen Mißbrauch hergestellt sowie eine Vorformlingsseitenwand mit der gewünschten visuellen Transparenz. Die spezifische Manteldicke und das ausgewählte Streckungsverhältnis hängen ab von den Ausmassen der Flasche sowie vom Innendruck (z.B. $2,02 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ (2 atm) für Bier, $4,05 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ (4 atm) für Erfrischungsgetränke) und von den Verfahrenscharakteristika (wie sie z.B. durch die Eigenviskosität bestimmt werden) der besonderen verwendeten Materialien.

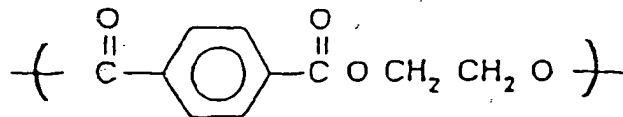
Polyethylenaphthalat (PEN), aus dem alles oder ein Teil einer bestimmten Schicht bestehen kann, ist ein Polyester, der durch die Reaktion von Dimethyl 2,6-Naphthalendikarboxylat (NDC) mit Ethylenglykol erzeugt wird. Das PEN-Polymer umfaßt wiederholende Einheiten von Ethylen 2,6-Naphthalat mit der Formel:



Poly(ethylen 2,6-Naphthalat) (PEN)

Ein PEN-Harz mit einer Eigenviskosität von 0,67 dL/g und einem Molekulargewicht von ungefähr 20 000 ist erhältlich von der Amoco Chemical Company, Chicago, Illinois. PEN hat eine Einfriertemperatur t_g von ungefähr 123°C und eine Schmelztemperatur t_m von ungefähr 267°C.

Polyethylenterephthalat (PET), aus dem alles oder ein Teil verschiedener Schichten bestehen kann, ist ein Polyester, der durch das Polymerisieren von Terephthalsäure oder seinem esterbildenden Derivat mit Ethylen erzeugt wird. Das PET-Homopolymer umfaßt sich wiederholende Einheiten von Ethylenterephthalat mit der Formel:



Poly(ethylenterephthalat) (PET)

Das PET-Homopolymer hat ein t_g von ungefähr 73°C und ein t_m von ungefähr 253°C.

In einer Ausführungsform sieht die Erfindung die Verwendung von Copolymeren mit hohem PET-Anteil vor, die bei der Orientierungstemperatur von PEN im wesentlichen nicht kristallisierbar sind, z.B. PETG. Das Copolymer mit hohem PETG-Anteil ist PET mit ungefähr 30 Gewichts-% des Comonomers 1,4 Zyklohexandimethanol (CHDM). PETG ist kommerziell erhältlich von der Eastman Chemical, Kingsport, Tennessee als KODAR® PETG-Copolyester 6763. Das Comonomer (d.h. CHDM als Ersatz für den Glykolanteil) unterbricht das PET-Polymerückgrat (d.h. alternierende Einheiten von Säure und Glykol), um die

molekulare Kristallisationsrate abzusinken. Das Comonomer ist am effektivsten, wenn es einen Teil des Rückgrats bildet, es kann aber auch ein verzweigtes Copolymer bilden. Ein anderes geeignetes Comonomer mit geeignetem PET-Anteil umfaßt einen hohen Anteil an Isophthalsäure (IPA), um das Polymer im wesentlichen nicht kristallisierbar und amorph zu machen.

Eine alternative Ausführungsform sieht die Verwendung einer Mischung aus PEN und PET vor. Z.B. kann eine Mischung aus PEN/PET mit einem Gewichtsverhältnis von 25:75 durch Schmelzmischen der beiden Polymere vorbereitet werden. Eine Kernschicht der PEN/PET-Mischung in den vielen Schichten sollte noch höhere Wärme- und Sperrschichteigenschaften und sogar eine größere Schichtkompatibilität liefern als ein Kern aus PETG. Die ähnliche chemische Struktur von (und/oder die Wasserstoffbindung zwischen) PEN, PET und anderen Polyestern liefert die notwendige Schmelzkompatibilität und Schichthaftung. Als eine weitere Alternative kann PEN mit einem Homopolymer oder einem Copolymer mit niedrigem PET-Anteil gemischt oder copolymerisiert werden. Ein Copolymer oder eine Mischung mit niedrigem PEN-Anteil müßte bis zu 10 Gewichts-% PEN aufweisen und der Rest einen anderen Polyester so wie ein PET-Homopolymer oder -Copolymer. Mit „PET-Copolymeren“ sind die kommerziell erhältlichen PET-Copolymere in Flaschenqualität mit bis zu 10 Gewichts-%, typischerweise bis zu 5 Gewichts-%, anderer Monomere gemeint, d.h. Isophthalsäure (IPA), Zyklohexandimethanol (CHDM) oder Diethylenglykol. Die Eigenviskosität (I.V.) beeinflußt die Bearbeitbarkeit der Polyesterharze. Polyethylen mit einer Eigenviskosität von ungefähr 0,8 wird umfangreich in der CSD-Industrie verwendet. Harze für verschiedene Anwendungen können sich in einem Bereich von ungefähr 0,55 bis ungefähr 1,04 bewegen und insbesondere zwischen 0,65 und 0,85. Messungen der Eigenviskosität werden entsprechend den Verfahren von ASTM D-2857 unter der Verwendung von $0,0050 \pm 0,002$ g/mm des Polymers in einer Lösung mit o-Chlorophenol (Schmelzpunkt 0°C) bei 30°C durchgeführt. Die Eigenviskosität (I.V.) wird durch die folgende Formel gegeben:

$$I.V. = (\ln(V_{\text{Soln.}}/V_{\text{Sol.}}))/C,$$

wobei $V_{\text{Soln.}}$ die Viskosität der Lösung in irgendwelchen Einheit ist, $V_{\text{Sol.}}$ die Viskosität des Lösungsmittels in denselben Einheiten und C die Polymer-Konzentration in Gramm pro 100ml Lösung.

Der geblasene Behälter sollte im wesentlichen transparent sein. Ein Maß für Transparenz ist die prozentuale Trübung für durch die Wand laufendes Licht (H_t), was durch die folgende Formel beschrieben wird:

$$H_t = [Y_d : (Y_d + Y_s)] \times 100$$

wobei Y_d das durch die Probe übertragene diffuse Licht ist und Y_s das durch die Probe übertragene reflektierte Licht. Die Übertragungswerte des diffusen und reflektierten Lichtes werden in Übereinstimmung mit der ASTM-Methode D 1003 unter Verwendung irgendeines Standard-Farbdifferenzmessers wie das Modell D25D3P der Hunterlab Inc. gemessen. Der Mehrwegbehälter dieser Erfindung sollte eine prozentuale Trübung (durch die Mantelwand) von weniger als ungefähr 10% und vorzugsweise von weniger als ungefähr 5% aufweisen.

Der Vorformling sollte auch im wesentlichen transparent sein mit einer prozentualen Trübung über die Wand von nicht mehr als ungefähr 10% und vorzugsweise von nicht mehr als ungefähr 5%.

Der Behälter aus Fig. 1 hat in den äußeren PEN-Schichten an verschiedenen Positionen entlang der Höhe der Flasche vom Halsabschluß bis zum Boden verschiedene Grade an spannungsinduzierter Kristallinität, basierend auf den verschiedenen Streckungsverhältnissen entlang der Flasche. Die prozentuale Kristallinität kann entsprechend der ASTM 1505 wie folgt bestimmt werden:

$$\% \text{ Kristallinität} = [(d_s - d_a) / (d_c - d_a)] \times 100$$

wobei d_s = Probendichte in g/cm^3 , d_a = Dichte eines amorphen Films mit 0%-iger Kristallinität und d_c = aus Einheitszellenparametern berechnete Dichte des Kristalls. Der Mantelabschnitt 16 des Behälters wird am meisten gestreckt und hat vorzugsweise eine prozentuale Kristallinität von mindestens ungefähr 15% und bevorzugt eher von mindestens ungefähr 20%. Ein Kristallinitätsbereich von ungefähr 15-25% ist nützlich bei Mehrweg- und Heißfüllanwendungen.

Ein weiterer Anstieg in der Kristallinität kann durch Heißfixieren erzielt werden, um eine Kombination aus spannungsinduzierter und wärmeinduzierter Kristallisation zu erreichen. Wärmeinduzierte Kristallinität kann bei niedrigen Temperaturen erzielt werden, um die Transparenz aufrechtzuerhalten, z.B. indem der Behälter in Kontakt mit der Blasvorrichtung gehalten wird. In einigen Anwendungen ist ein hoher Kristallinitätsgrad an der Oberfläche der Seitenwand allein ausreichend.

Fig. 3 zeigt einen typischen Wiederfüllzyklus für einen kommerziellen Mehrwegbehälter. Ein Testverfahren zur Simulation eines solchen Zyklus würde wie folgt aussehen. In dieser Beschreibung und den Ansprüchen wird die Widerstandsfähigkeit gegenüber einer bestimmten Anzahl von Wiederfüllzyklen ohne Rißfehler und/oder mit einer maximalen Volumenänderung entsprechend dem folgenden Testverfahren bestimmt.

Jeder Behälter wird einer typischen kommerziellen Laugenwaschlösung mit 3,5 Gewichts-% Natriumhydroxid und Leitungswasser ausgesetzt. Die Waschlösung wird bei einer bestimmten Washtemperatur, z.B. 60°C , gehalten. Die Flaschen werden 15 min lang unverschlossen in die Waschlösung eingetaucht, um die Zeit-/Temperaturbedingungen eines kommerziellen Flaschenwaschsystems zu simulieren. Nach dem Entfernen aus der Waschlösung werden die Flaschen unter Leitungswasser abgespült und dann mit einer kohlensäurehaltigen Wasserlö-

sung bei $4,05 \times 10^5 \pm 0,203 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ ($4,0 \pm 0,2 \text{ atm}$) gefüllt (um den Druck in einem Behälter für kohlensäurehaltige Erfrischungsgetränke zu simulieren), verschlossen und 24 h lang in einen Konvektionsofen bei 38°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit verbracht. Diese angehobene Ofentemperatur wird ausgewählt, um längere kommerzielle Lagerungszeiten bei niedrigeren Umgebungstemperaturen zu simulieren. Nach der Entfernung aus dem Ofen werden die Behälter entleert und wieder demselben Wiederfüllzyklus unterworfen, bis Fehler auftreten.

Ein Fehler ist definiert als irgendein Riß, der sich durch die Flaschenwand fortsetzt, was zu Leckage und Druckverlust führt. Eine Volumenänderung wird bestimmt durch Vergleichen des Flüssigkeitsvolumens, das der Behälter bei Raumtemperatur hält, sowohl vor als auch nach jedem Wiederfüllzyklus.

Der Mehrwegbehälter 10 nach dieser Erfindung kann vorzugsweise mindestens 20 Nachfüllzyklen bei einer Waschtemperatur von 60°C ohne Fehler überstehen mit nicht mehr als ungefähr 1,5 % Volumenänderung nach 20 Zyklen. Der Behälter weist außerdem eine mindestens 20%-ige Reduktion beim Übernehmen von Geschmack auf (im Vergleich zur CSD-Flasche nach dem Stand der Technik), was durch gaschromatische Massenspektrometermessungen bestimmt werden kann.

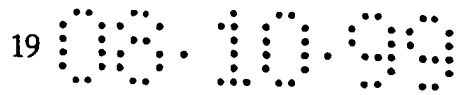
Die Fig. 4-6 zeigen eine Vorrichtung zum dosierten aufeinanderfolgenden Einspritzen zum Herstellen eines vielschichtigen Vorformlings dieser Erfindung. Diese Vorrichtung wird im wesentlichen in der US-PS 4,710,118 (Krishnakumar et al.), erteilt am 1. Dezember 1987, beschrieben, deren Inhalt hier durch Bezugnahme eingeführt wird.

Wie in Fig. 4 gezeigt, umfaßt eine Spritzformeinheit 40 einen äußeren Formhohlraum 42, einen Halsring 44, der den Halsabschluß definiert, und einen Kern 46. Der Halsring 44 schließt in Verbindung mit dem Kern 46 das obere Ende des Formhohlraums 42 ab, während das untere Ende mit einer Öffnung 48 versehen

ist, die abgedichtet ein düsenartiges Ende 50 eines drehbaren Ventilelementes 52 der Düse aufnimmt. Das Ventilelement 52 ist dicht innerhalb eines Ventilblocks 54 befestigt, in dem ein erster Durchgang 56 gebildet ist, der eine herkömmliche Düse 60 eines Plastifizier- oder Spritzkopfes aufnimmt. Der Durchgang 56 öffnet sich radial zum drehbaren Ventilelement 52 und letzteres hat einen Durchgangsweg 62, der an einem Ende in einem im allgemeinen radialen Durchgang endet, der mit dem Durchgang 56 ausgerichtet sein kann. Dem Ventilblock 54 ist auch ein zweiter Materialausgeber 66 zugeordnet, der einen Ausgabekolben 68 und einen Strömungsweg 70 umfaßt, der von ihm durch den Ventilblock 54 abgeht. Der Ventilblock 54 hat einen radialen Durchgang 72, der axial mit dem Durchgang 70 ausgerichtet ist und damit in Verbindung steht. Das Ventilelement 52 hat einen weiteren Durchgang 74, der sich im allgemeinen radial vom Durchgang 62 erstreckt und so umfangsmäßig vom Durchgang 64 beabstandet ist, daß der Durchgang 74 vom Durchgang 72 beabstandet ist, wenn der Durchgang 64 mit dem Durchgang 56 ausgerichtet ist. Wird das Ventilelement 52 gedreht, kann die Verbindung zwischen dem Durchgang 64 und dem Durchgang 56 unterbrochen und der Durchgang 74 in Verbindung mit dem Durchgang 72 gebracht werden. Somit kann Material wahlweise entweder aus der ersten Zufuhrvorrichtung (Einspritzkopf) 60 oder aus der zweiten Zufuhreinrichtung 66 zugeführt werden.

In Übereinstimmung mit dieser Ausführungsform liefert die erste Zufuhreinrichtung 60 PEN für die Innen- und Außenschichten. Die zweite Zufuhreinrichtung 66 liefert PETG (oder eine PEN/PETG-Mischung) für die Kernschicht.

Unter Bezugnahme auf Fig. 5 ist zu sehen, daß eine ausgewählte Menge eines ersten Harzes 76 in den Boden des Formhohlraumes 43 eingespritzt wird und daß, wenn es den Formhohlraum durchströmt, aufgrund der relativ kühlen Temperatur der Formeinheit 40 mit dem Kern 46 eine Verfestigung des Harzes 76 stattfindet, um die äußeren Innen- und Außenschichten 78, 80 aus dem ersten Material zu definieren.



In Fig. 6 ist schematisch gezeigt, wie das zweite Harz 86 danach in den Formhohlraum eingespritzt wird. Es ist zu sehen, daß das zweite Harz 86 in einer Tunnelströmung durch den zwischen den Schichten 78, 80 definierten Hohlraum strömt und gleichzeitig das vorher eingespritzte Material 76 vorschiebt. Das innere Kernmaterial kühlt langsamer ab, da es die kühleren Formwände nicht berührt; da die Kernschicht jedoch im wesentlichen nicht kristallisierbar ist, widersteht es einer Trübung.

In Fig. 7 ist ein Vorformling 110 gezeigt, der wie oben beschrieben hergestellt wurde und der eine PET-Kernschicht 130 und PEN-Innen- und Außenschichten 132, 134 umfaßt, die kontinuierlich sind, mit Ausnahme eines Abschnittes des Kernmaterials 130, das sich durch die Außenschicht 132 am Einspritzpunkt 120 erstreckt. Der Vorformling 110 umfaßt einen oberen Halsabschluß 112, einen verjüngten, schulterbildenden Abschnitt 114, der von oben nach unten an Dicke zunimmt, einen mantelbildenden Abschnitt 116 mit einer gleichförmigen Wanddicke und einen bodenbildenden Abschnitt 118. Der Bodenabschnitt 118 umfaßt einen oberen zylindrischen verdickten Abschnitt 121, der dicker ist als der Mantelabschnitt 116 und der im Behälterboden einen verdickten Glockenbereich bildet und einen sich verjüngenden unteren Abschnitt 119 mit verringerter Dicke zum Bilden einer vertieften Kuppel des Behälters. Ein Vorformling mit einem bevorzugten Querschnitt für Mehrweganwendungen ist in der US-PS 5,066,528 (Krishnakumar et al.), erteilt am 19. November 1991, beschrieben. Die Kernschicht 130 des Mantelabschnitts 116 ist ungefähr zweimal so dick wie jede der Innen- und Außenschichten 132 und 134, wenn die oben beschriebene bevorzugte 1,5l-Flasche hergestellt wird.

Wie in Fig. 8 gezeigt, hat der geblasene Behälter einen Champagnerbodenabschnitt 150 mit einem mittleren Einspritzabschnitt 152, einer mittleren vertieften Kuppel 154, einem Glockenbereich 156 und einem äußeren Bodenabschnitt 158. Die Kernschicht 160 und die Innen- und Außenschichten 162 bzw. 164 varii-

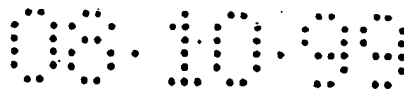


ren in ihrer Dicke entlang des Bodens in Abhängigkeit vom relativen Streckungsgrad, den der jeweilige Bodenabschnitt durchlaufen hat, im allgemeinen nimmt die Wanddicke aber fortschreitend ab, wenn man sich vom Einspritzpunkt 152 radial wegbewegt.

Fig. 9 zeigt eine alternative Ausführungsform eines bodenbildenden Abschnittes 218 eines Vorformlings, wobei ein drittes Harz in mindestens einen mittleren Abschnitt 236 des bodenbildenden Abschnittes eingespritzt wird und vorzugsweise in den unteren Bodenabschnitt 219 mit geringerer Wanddicke, der schneller abkühlt und nicht so anfällig für Trübung ist. Der Abschnitt 236 verdrängt das Kernmaterial 230 und besteht vorzugsweise auch aus demselben Material wie die Innen- und Außenschichten 232, 234, so daß die Düse in dem vorher beschriebenen Einspritzprozeß vom Kernharz gereinigt wird, bevor der nächste Vorformling geformt wird, um zu verhindern, daß in die Innen- und Außenschichten des nächsten Vorformlings ein Kernharz eingespritzt wird. Wie in Fig. 10 gezeigt, umfaßt ein Behälterboden 250 vom Champagnertyp, der aus dem Vorformling aus Fig. 9 geblasen wurde, einen Einspritzabschnitt 252, eine Kuppel 254, einen Glockenbereich 256 und einen äußeren Boden 258. Über die Wand umfaßt der Boden Innen- und Außenschichten 262 bzw. 264 und eine Kernschicht 260. Die Kernschicht 260 wird wenigstens zum Teil durch den Abschnitt 266 über den Einspritzpunkt und die vertieften Bereiche verdrängt.

Andere bei der Herstellung von Mehrweg-Polyestergetränkeflaschen wichtige Faktoren sind in den US-PS 4,334,627 (Krishnakumar et al.), erteilt am 15. Juni 1982, 4,725,464 (Collette), erteilt am 16. Februar 1988, und 5,066,528 (Krishnakumar et al.), erteilt am 19. November 1991, beschrieben.

Das Ausdehnen des Vorformlings sollte bei einer Temperatur im molekularen Orientierungstemperaturbereich des verwendeten PEN-Polyestermaterials durchgeführt werden. Allgemein gesprochen tritt die molekulare Orientierung eines orientierbaren thermoplastischen Materials über einen Temperaturbereich



auf, der zwischen einem Punkt gerade oberhalb des Einfrierpunktes (die Temperatur oder der enge Temperaturbereich, unterhalb dessen das Polymer in einen Glaszustand übergeht) und einem Punkt gerade überhalb der Schmelztemperatur des Polymers variiert. In praktischer Hinsicht wird die Herstellung von orientierten Behältern in einem viel engeren Temperaturbereich durchgeführt, bekannt als der molekulare Orientierungstemperaturbereich. Der Grund liegt darin, daß das Material zu steif für eine Streckung mit einer Ausrüstung für ein herkömmliches Verfahren ist, wenn die Temperatur zu nah am Einfrierpunkt liegt. Wird die Temperatur angehoben, steigert sich die Verarbeitbarkeit wesentlich, aber es wird eine praktische Obergrenze bei oder nahe der Temperatur erreicht, bei der sich Sphärolite genannte Kristallaggregate bilden, da der Orientierungsprozeß negativ durch Sphärolit-Wachstum beeinflusst wird. Für im wesentlichen amorphes Polyestermaterial liegt der molekulare Orientierungsbereich typischerweise zwischen ungefähr 11 und 36°C (20 und 65°F) und vorzugsweise zwischen 17 und 22°C (30 und 40°F) oberhalb des Einfrierpunktes. Ein typisches amorphes PEN-Polymer, das einen Einfrierpunkt von ungefähr 123°C (255°F) hat, hat eine minimale Orientierungstemperatur von ungefähr 127°C (260°F) und einen bevorzugten Orientierungsbereich von ungefähr 132-146°C (270-295°F).

Im bevorzugten Wiedererhitzungs-Streckblasprozeß wird der heiß eingespritzte Vorformling vor der Verwendung auf Raumtemperatur abgeschreckt, und dann wird der Vorformling vor dem Ausdehnungsschritt wieder bis zu einer Temperatur innerhalb des Orientierungstemperaturbereichs erwärmt. Der wiedererwärmte Vorformling wird in eine Streckblasanordnung verbracht, wobei eine Streckstange in ein offenes Ende des Vorformlings bewegt und ausgestreckt wird, um das Ende des Vorformlings gegen einen Boden eines inneren Hohlraums einer Blasform zu ziehen, wodurch die Seitenwand des Vorformlings axial gestreckt wird, und wobei gleichzeitig oder darauffolgend ein Blasmedium durch Öffnungen in oder um die Stange herum zum Inneren des Vorformlings zugelassen wird, um den Vorformling radial auswärts zur Anpassung an die innere Oberfläche der Form zu strecken. Der Streckungsgrad kann in Abhängigkeit von

der gewünschten Form und Wanddicke des geblasenen Behälters variiert werden und wird durch Festlegen der relativen Ausmaße des Eingangsvorformlings und des vollendeten Behälters gesteuert.

In einem alternativen integrierten Verfahren wird der heiß eingespritzte Vorformling teilweise abgeschreckt und kann innerhalb des Orientierungstemperaturbereiches vor der Ausdehnung durch eine geeignete Blas- oder kombinierte Streckblasvorrichtung, ähnlich der vorher beschriebenen, ins Gleichgewicht kommen.

In der vielschichtigen Struktur können zusätzliche Schichten oder Zusatzstoffe für verschiedene Zwecke vorgesehen werden wie zusätzliche Schichten aus Sperrschichtmaterialien (z.B. gegen Feuchtigkeit, Sauerstoff, Kohlendioxid oder Licht), Materialien hoher Wärmestabilität, wiederverwertetem PET, gebrauchtem PET usw. Diese zusätzlichen Schichten können die Verwendung von Klebstoffen zwischen den Schichten erforderlich machen, um ein Abblättern zu verhindern. Wiederverwertetes PET kann insbesondere nützlich sein für die Kernschicht, wo es nicht mit dem Produkt in Berührung kommt. Verschiedene Bodenstrukturen können verwendet werden wie ein Boden mit Fuß, der eine im wesentlichen halbkugelförmige Bodenwand mit einer Vielzahl von sich aufwärts erstreckenden Beinen umfaßt, die in unteren Tragefüßen enden, und mit sich radial ausbreitenden Rippen (die Teil der Bodenwand sind) zwischen den Beinen. Die Materialien, Wanddicken, Vorformlings- und Flaschenumrisse und die Verfahrenstechniken können alle je nach dem spezifischen Endprodukt abgeändert werden, wobei jedoch immer noch der Gedanke der Erfindung Anwendung findet. Der Behälter kann für andere unter Druck stehende oder nicht unter Druck stehende Getränke wie Bier, Saft oder Milch oder für andere nicht getränkeartige Produkte verwendet werden.

Die Vorzüge der Erfindung, z.B. die Beständigkeit gegen Trübung und die verbesserte Spannungsrißfestigkeit bei angehobenen Temperaturen, können spezi-

ell für einen Heißfüllbehälter angepaßt sein, wie in der US-PS 4,863,046 (Collette et al.), erteilt am 5. September 1989, beschrieben. Heißfüllbehälter müssen typischerweise angehobene Temperaturen in der Größenordnung von 180-185°F (Produktfülltemperatur) aushalten sowie positive Innendrucke in der Größenordnung von 2-5psi (Fülleitungsdruck), ohne daß wesentliche Deformationen auftreten (d.h. eine Volumenänderung, die nicht größer ist als ungefähr 1%). Die Vorzüge der Erfindung sind insbesondere geeignet für einen kombinierten Mehrweg- und Heißfüllbehälter.

Als weiteres Beispiel kann die Verwendung von Copolymeren oder Mischungen mit einem niedrigen PEN-Anteil in den äußeren Schichten (d.h. bis zu 10 Gewichts-% PEN) zu einem Anstieg in der Verwendungstemperatur um 5°C führen (d.h. Anstieg in der Temperatur für die Laugenwäsche von 60°C auf 65°C, oder Anstieg der Heißfülltemperatur von 83°C auf 88°C), wodurch ein „hoher Wert“ im Hinblick auf ein gesteigertes Kosten-/Nutzenverhältnis erzielt wird.

Obwohl verschiedene Ausführungsformen dieser Erfindung besonders dargestellt und beschrieben worden sind, ist es klar, daß Abänderungen an den Materialien, der Konstruktion des Vorformlings, der Konstruktion des Behälters und den Verfahren zum Formen des Vorformlings und des Behälters vorgenommen werden können, ohne daß dabei von der Erfindung, wie sie in den beigefügten Ansprüchen definiert ist, abgewichen wird.

Legende zum englischen Text in Fig. 3

CAUSTIC WASH

CONTAMINANT INSPECTION, FIL-
LING/CAPPING

WAREHOUS STORAGE

DISTRIBUTION WHOLESALE - RE-
TAIL

PURCHASE, USE, EMPTY STORAGE
BY CONSUMER AND RETURN TO
BOTTLER

LAUGENWÄSCHE

PRÜFUNG AUF VERUNREINIGUN-
GEN, BEFÜLLEN/VERSCHLIESSEN

LAGERUNG

VERTEILUNG GROSßHANDEL - EIN-
ZELHANDEL

KAUF, VERWENDUNG, LEERGUT-
LAGERUNG DURCH DEN VER-
BRAUCHER UND RÜCKGABE AN
DEN ABFÜLLER

EU 377 HJ

95905924.7

CONTINENTAL PET TECHNOLOGIES INC.

7310 Turfway Road

Suite 490

Florence KY 41042

USA

Patentansprüche

1. Verfahren zum Formen eines Behälters (10) mit einer im wesentlichen transparenten vielschichtigen Seitenwand (15), wobei bei einer angehobenen Temperatur ein Vorformling (110) mit einem im wesentlichen amorphen und transparenten vielschichtigen seitenwandbildenden Abschnitt (114, 116) mit einer ersten Schicht (134) aus einem ersten Polymermaterial und einer zweiten Schicht (130) aus einem zweiten Polymermaterial geformt wird, wobei weiterhin der Vorformling abgekühlt und dann wiedererhitzt und ausgedehnt wird, um den Behälter zu formen, dadurch gekennzeichnet, daß:

das erste Polymermaterial Material A ist, das ein spannungskristallisierbares Homopolymer, ein Copolymer oder eine Mischung von Polyethylnaphthalat (PEN) umfaßt, oder Material B, das ein im wesentlichen amorphes Copolymer oder eine Mischung aus Polyethylnaphthalat (PEN) und Polyethylenterephthalat (PET) umfaßt, und daß das zweite Polymermaterial eines ist, das im wesentlichen transparent bleibt, wenn es bei einer Temperatur innerhalb des Orientierungstemperaturbereiches des ersten Polymermaterials gestreckt wird, wobei das zweite Polymermaterial spannungshärtbar ist, wenn das erste Polymermaterial B ist;

das Kühlen unterhalb der Einfriertemperatur des ersten Polymermaterials durchgeführt wird und dann das Erhitzen der ersten und zweiten Schichten (130, 134) innerhalb des Orientierungstemperaturbereiches des ersten Polymermateri-

als durchgeführt wird, wobei der Orientierungstemperaturbereich in der Größenordnung von 11 bis 38°C oberhalb der Einfriertemperatur des ersten Polymermaterials liegt, wenn das erste Polymermaterial Material B; und

das Ausdehnen des Vorformlings (116) innerhalb des Orientierungstemperaturbereiches des ersten Polymermaterials durchgeführt wird, um einen Behälter (10) mit einer im wesentlichen transparenten vielschichtigen Seitenwand (15) zu bilden, wobei die Seitenwand (15) eine spannungskristallisierte erste Polymermaterialschiicht (34) hat, wenn das erste Polymermaterial Material A ist, oder eine im wesentlichen amorphe, erste Polymerschicht (34) und eine spannungsgehärtete zweite Polymermaterialschiicht (30), wenn das erste Polymermaterial B ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das erste Polymermaterial Material A ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Wiedererhitzungs- und Ausdehnungsschritte bei einer Orientierungstemperatur in der Größenordnung von mindestens 127°C durchgeführt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei die Wiedererhitzungs- und Ausdehnungsschritte bei einer Orientierungstemperatur in der Größenordnung von mindestens 132°C ausgeführt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2-4, wobei die Seitenwand einen Mantelabschnitt (16) umfaßt, der bei einem planaren Streckverhältnis von mindestens 12:1 ausgedehnt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Mantelabschnitt (16) bei einem planaren Streckungsverhältnis in der Größenordnung von 12-20:1 ausgedehnt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Mantelabschnitt (16) bei einem planaren Streckungsverhältnis von mindestens 15:1 ausgedehnt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Mantelabschnitt (16) bei einem planaren Streckungsverhältnis von 15-20:1 ausgedehnt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2-8, wobei der Mantelabschnitt (16) eine durchschnittliche spannungsinduzierte Kristallinität von mindestens 15% in der ersten Schicht (34) aufweist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der Mantelabschnitt (16) eine durchschnittliche spannungsinduzierte Kristallinität von 15-25% in der ersten Schicht (34) aufweist.
11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der Mantelabschnitt (16) eine durchschnittliche spannungsinduzierte Kristallinität von mindestens 20% in der ersten Schicht (34) aufweist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 2-11, umfassend eine dritte Schicht (132) aus dem ersten Polymermaterial, wobei die ersten und dritten Schichten äußere Innen- und Außenschichten sind und die zweite Schicht eine innere Kernschicht und wobei der Vorformling (10) von außen wiedererhitzt wird, so daß die Wärme über die Kernschicht (130) übertragen wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das erste Polymermaterial eine Mischung oder ein Copolymer von PEN und Polyethylenterephthalat (PET) ist.
14. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das zweite Polymermaterial ein im wesentlichen nicht kristallisierbarer Polyester ist.
15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das zweite Polymermaterial ein PET-Copolymer mit 30% Zyklohexandimethanol (PETG) umfaßt.

16. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das zweite Polymermaterial ein Copolymer oder eine Mischung von PEN und PETG umfaßt.

17. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die innere Kernschicht (130) ungefähr 50% der Seitenwanddicke ausmacht.

18. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Seitenwand einen Mantelabschnitt (16) mit einer Wanddicke von 0,5-0,8 mm hat.

19. Verfahren nach Anspruch 12, wobei der Kristallinitätsgrad in der Seitenwand (15) durch wärmeinduzierte Kristallinität weiter angehoben wird.

20. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Seitenwand (15) weiterhin eine oder mehrere Schichten aus Sperrschichtmaterialien, Materialien hoher Wärmestabilität, wiederverwertetem PET oder gebrauchtem PET umfaßt.

21. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das erste Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 80-100% und PET in der Größenordnung von 0-20% bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht umfaßt und wobei das zweite Polymermaterial ein im wesentlichen nichtspannungshärtbarer Polyester ist.

22. Verfahren nach Anspruch 21, wobei das zweite Polymermaterial a) PETG ist; oder b) ein Copolymer oder eine Mischung von PEN und PETG.

23. Verfahren nach Anspruch 21, wobei das zweite Polymermaterial ein Copolymer oder eine Mischung von PEN und einem PET-Copolymer ist und wobei das PET-Copolymer Copolymer in der Größenordnung von bis zu 10% umfaßt.

24. Verfahren nach Anspruch 21, wobei das erste Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 90% und PET in der Größenordnung von 10% umfaßt, wobei das zweite Polymermaterial PETG umfaßt und wobei das Dickenverhältnis

der Innen- : Kern- : Außen-Schichten (132, 130, 134) in der Größenordnung von 25 : 50 : 25 liegt.

25. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das erste Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 1-20% umfaßt und PET in der Größenordnung von 80-99% bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht und wobei das zweite Polymermaterial ein spannungskristallisierbares PET-Copolymer umfaßt, wobei das PET-Copolymer Copolymer in der Größenordnung von bis zu 10% umfaßt.

26. Verfahren nach Anspruch 25, wobei das erste Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 10% und PET in der Größenordnung von 90% umfaßt und wobei das zweite Polymermaterial ein PET-Copolymer mit bis zu 2% Copolymer umfaßt und wobei das Dickenverhältnis der Innen- : Kern- : Außen-Schichten (132, 130, 134) in der Größenordnung von 30 : 40 : 30 liegt.

27. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das erste Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 1-20% umfaßt und PETG in der Größenordnung von 80-99% und wobei das zweite Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 80-100% umfaßt und PET in der Größenordnung von 0-20% bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht.

28. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das erste Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 1-20% umfaßt und PETG in der Größenordnung von 80-99% und wobei das zweite Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 20-80% umfaßt und PET in der Größenordnung von 20-80% bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht.

29. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das erste Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 80-100% umfaßt und PET in der Größenordnung von 0-20% und wobei das zweite Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 80-100% umfaßt und ein PET-Copolymer in der Größenordnung von 0-20% bezo-

gen auf das Gesamtgewicht der Schicht, wobei das PET-Copolymer Copolymer in der Größenordnung von bis zu 10% umfaßt.

30. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das erste Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 80-100% umfaßt und PET in der Größenordnung von 0-20% bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht.

31. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das erste Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 1-20% umfaßt und PET in der Größenordnung von 80-99% bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht.

32. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Wiedererhitzungs- und Ausdehnungsschritte bei einer Orientierungstemperatur in der Größenordnung von 11-36°C oberhalb der Einfriertemperatur des ersten Polymermaterials durchgeführt werden.

33. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Wiedererhitzungs- und Ausdehnungsschritte bei einer Orientierungstemperatur in der Größenordnung von 17-22°C oberhalb der Einfriertemperatur des ersten Polymermaterials durchgeführt werden.

34. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das erste Polymermaterial Material B ist.

35. Verfahren nach Anspruch 34 mit einer dritten Schicht (132) aus dem ersten Polymermaterial, wobei die zweite Schicht (130) eine Kernschicht zwischen den ersten und dritten Schichten ist und wobei der Vorformling von außen wiedererhitzt wird, so daß die Wärme über die Kernschicht übertragen wird.

36. Verfahren nach Anspruch 34 oder 35, wobei das erste Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 20-80% und PET in der Größenordnung von 80-20% umfaßt.

37. Verfahren nach einem der Ansprüche 34-36, wobei das zweite Polymermaterial ein PET-Copolymer ist und das PET-Copolymer Copolymer in der Größenordnung von bis zu 10% umfaßt.

38. Verfahren nach einem der Ansprüche 34-37, wobei die Seitenwand einen Mantelabschnitt (16) umfaßt, der bei einem planaren Streckungsverhältnis von mindestens 12:1 ausgedehnt wird.

39. Verfahren nach Anspruch 38, wobei der Mantelabschnitt (16) bei einem planaren Streckungsverhältnis von mindestens 15:1 ausgedehnt wird.

40. Verfahren nach Anspruch 39, wobei der Mantelabschnitt (16) bei einem planaren Streckungsverhältnis von 15-20:1 ausgedehnt wird.

41. Verfahren nach einem der Ansprüche 34-40, wobei der Mantelabschnitt (16) eine durchschnittliche spannungsinduzierte Kristallinität von mindestens 15% in der zweiten Schicht (30) aufweist.

42. Verfahren nach Anspruch 41, wobei der Mantelabschnitt (16) eine durchschnittliche spannungsinduzierte Kristallinität von 15-25 % in der zweiten Schicht (30) aufweist.

43. Verfahren nach Anspruch 39, wobei das erste Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 50% und PET in der Größenordnung von 50% bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht umfaßt.

44. Verfahren nach Anspruch 39, wobei die Seitenwand einen Mantelabschnitt (16) mit einer Wanddicke von 0,5-0,8 mm umfaßt.

45. Verfahren nach Anspruch 43, wobei das Dickenverhältnis der ersten : zweiten : dritten Schichten (134, 130, 132) in der Größenordnung von 30 : 40 : 30 liegt.
46. Verfahren nach Anspruch 43, wobei das Dickenverhältnis der ersten : zweiten : dritten Schichten (134, 130, 132) in der Größenordnung von 15 : 70 : 15 liegt.
47. Verfahren nach Anspruch 34, wobei die Seitenwand (15) weiterhin eine oder mehrere Schichten aus Sperrschichtmaterialien, Materialien hoher Wärmestabilität, wiederverwertetem PET oder gebrauchtem PET umfaßt.
48. Verfahren nach Anspruch 34, wobei der Orientierungstemperaturbereich in der Größenordnung von 17-22°C oberhalb der Einfriertemperatur des ersten Polymermaterials liegt.
49. Unitärer ausgedehnter vielschichtiger Behälter (10) mit äußeren Innen- und Außenschichten (32, 34) aus einem ersten Polymermaterial, das ein spannungskristallisierbares Homopolymer, ein Copolymer oder eine Mischung von Polyethylnaphthalat (PEN) umfaßt, und mit einer inneren Kernschicht (30) aus einem zweiten Polymermaterial, das ein Homopolymer, ein Copolymer oder eine Mischung von Polyethylenterephthalat (PET) umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmekristallisationsgrad des zweiten Polymermaterials wesentlich geringer ist als der des ersten Polymermaterials innerhalb des Orientierungstemperaturbereiches zur Spannungskristallisation des ersten Polymermaterials und wobei die äußeren Schichten (32, 34) spannungskristallisiert sind und der Behälter (10) im wesentlichen transparent ist.
50. Behälter nach Anspruch 49, wobei der Behälter (10) einen bei einem planaren Streckungsverhältnis von 15-25:1 ausgedehnten Mantelabschnitt (16) hat.
51. Behälter nach Anspruch 49, wobei das erste Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 80-100% und PET in der Größenordnung 0-20% bezogen

auf das Gesamtgewicht umfaßt und wobei das zweite Polymermaterial ein im wesentlichen nicht kristallisierbares Polyethylenterephthalat (PET) ist.

52. Behälter nach Anspruch 51, wobei das zweite Polymermaterial a) PETG ist; oder b) ein Copolymer oder eine Mischung von PEN und PETG.

53. Behälter nach Anspruch 51, wobei das zweite Polymermaterial ein Copolymer oder eine Mischung von PEN und einem PET-Copolymer ist und wobei das PET-Copolymer Copolymer in der Größenordnung von bis zu 10% umfaßt.

54. Behälter nach Anspruch 51, wobei das erste Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 90% umfaßt und PET in der Größenordnung von 10%, wobei das zweite Polymermaterial PETG umfaßt und wobei das Dickenverhältnis der Innen- : Kern- : Außen-Schichten (132, 130, 134) in der Größenordnung von 25 : 50 : 25 liegt.

55. Behälter nach Anspruch 51, wobei das erste Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 1-20% umfaßt und PET in der Größenordnung von 80-99% bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht und wobei das zweite Polymermaterial ein spannungskristallisierbares PET-Copolymer umfaßt, wobei das PET-Copolymer Copolymer in der Größenordnung von bis zu 10% umfaßt.

56. Behälter nach Anspruch 55, wobei das erste Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 10% umfaßt und PET in der Größenordnung von 90%, wobei das zweite Polymermaterial ein Copolymer von PET mit bis zu 2% Copolymer umfaßt und wobei das Dickenverhältnis der Innen- : Kern- : Außen-Schichten (132, 130, 134) in der Größenordnung von 30 : 40 : 30 liegt.

57. Behälter nach Anspruch 49, wobei das erste Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 1-20% umfaßt und PETG in der Größenordnung von 80-99% und wobei das zweite Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 80-

100% umfaßt und PET in der Größenordnung von 0-20% bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht.

58. Behälter nach Anspruch 49, wobei das erste Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 1-20% umfaßt und PETG in der Größenordnung von 80-99% und wobei das zweite Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 20-80% umfaßt und PET in der Größenordnung von 20-80% bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht.

59. Behälter nach Anspruch 49, wobei das erste Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 80-100% umfaßt und PET in der Größenordnung von 0-20% und wobei das zweite Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 80-100% umfaßt und ein PET-Copolymer in der Größenordnung von 0-20% bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht, wobei das PET-Copolymer Copolymer in der Größenordnung von bis zu 10% umfaßt.

60. Behälter nach Anspruch 49, wobei das erste Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 80-100% umfaßt und PET in der Größenordnung von 0-20% bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht.

61. Behälter nach Anspruch 49, wobei das erste Polymermaterial PEN in der Größenordnung von 1-20% umfaßt und PET in der Größenordnung von 80-99% bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht.

1/3

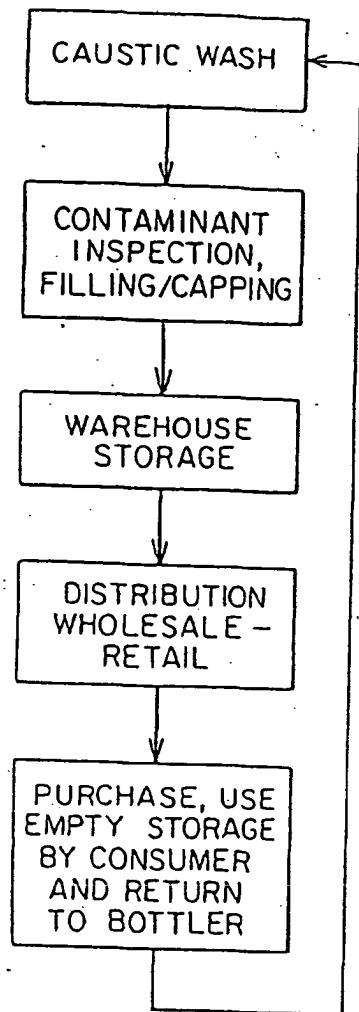


Fig. 3

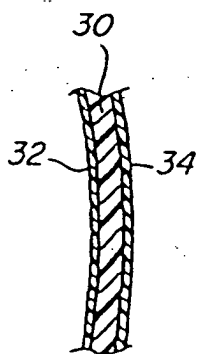


Fig. 2

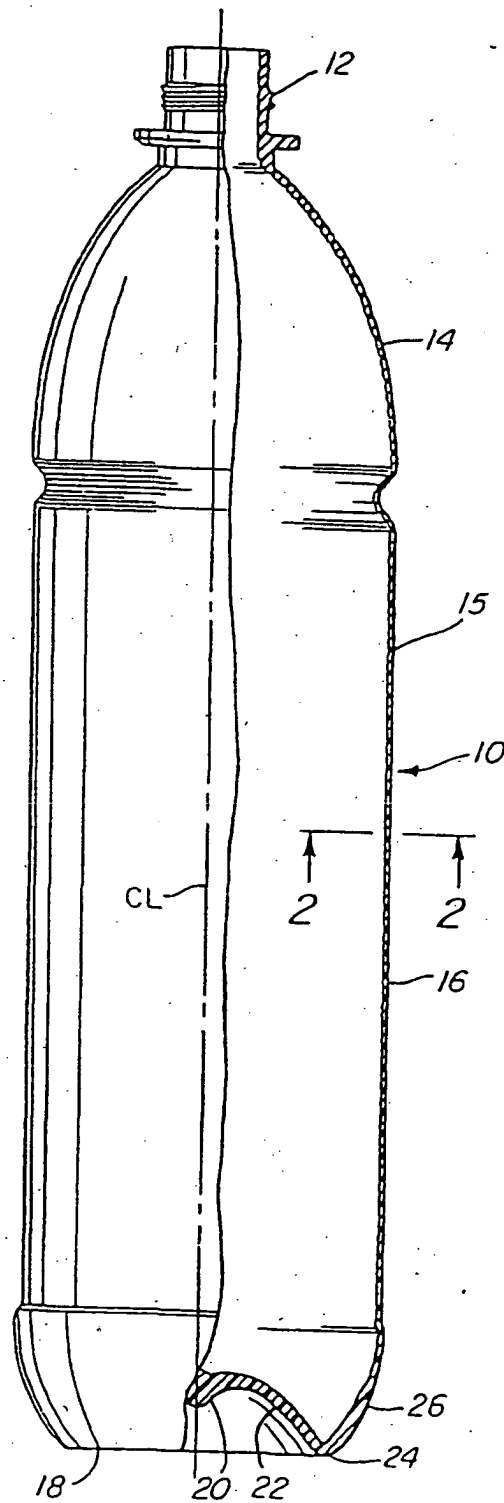
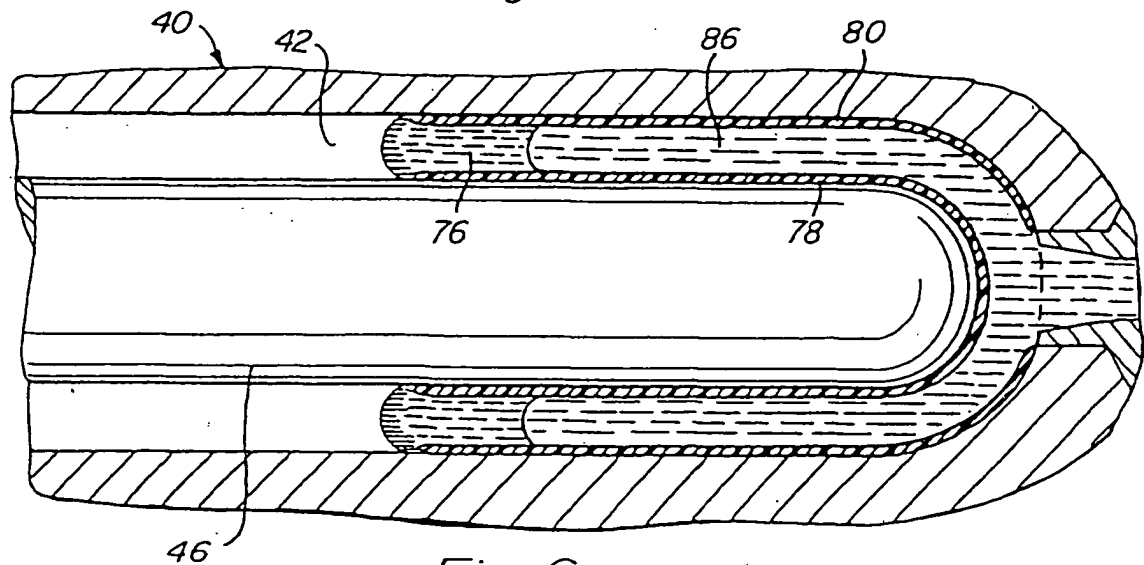
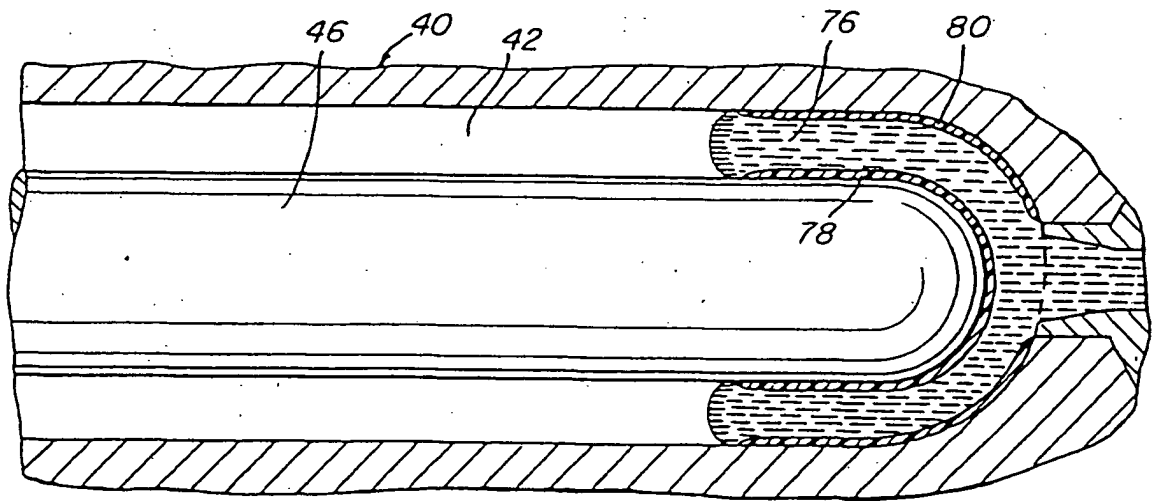
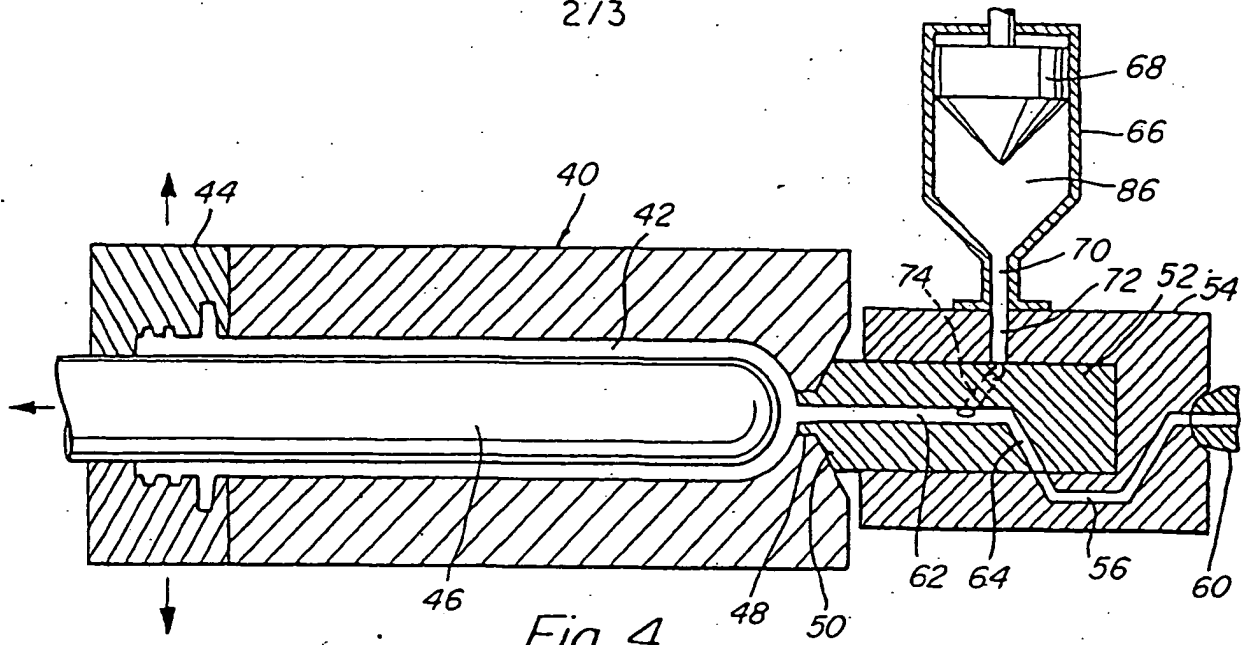


Fig. 1

2/3



3/3

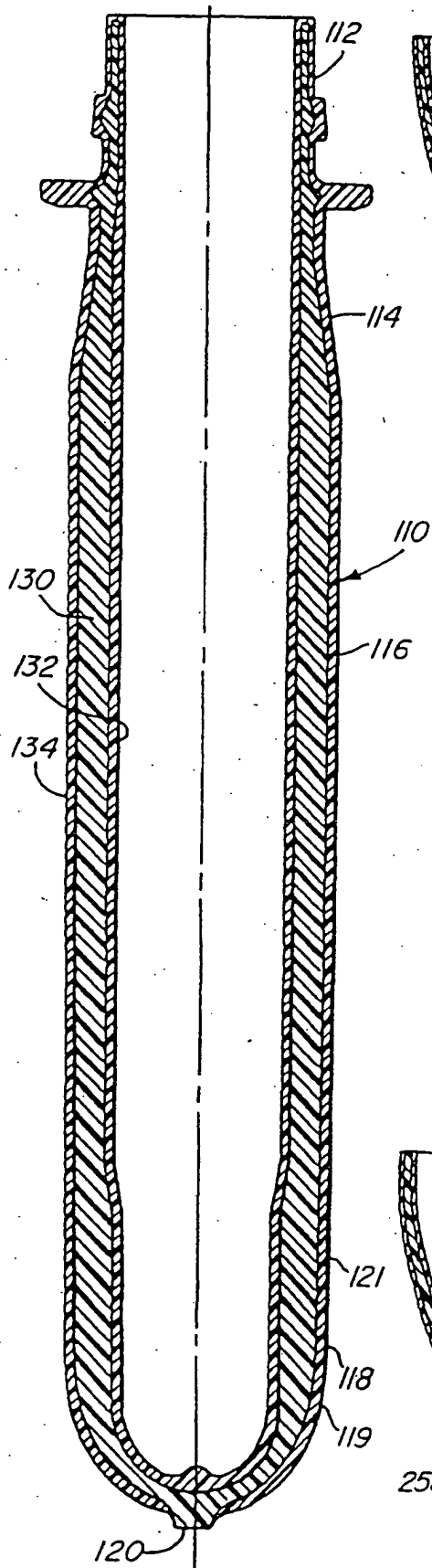


Fig. 7

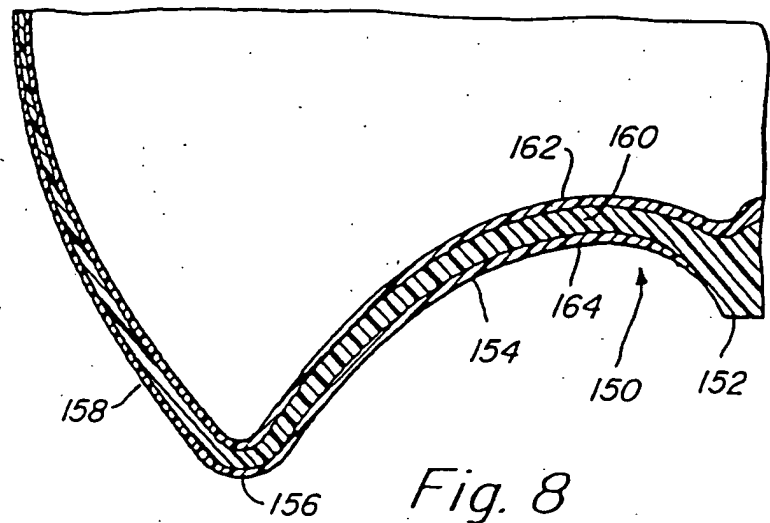


Fig. 8

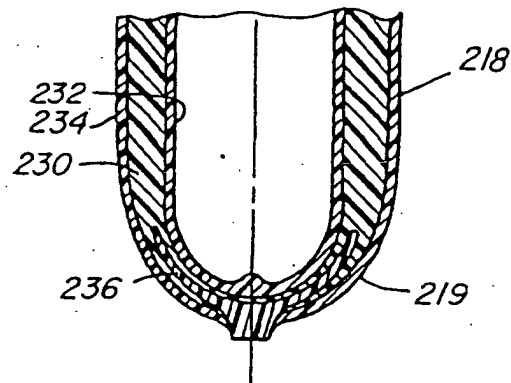


Fig. 9

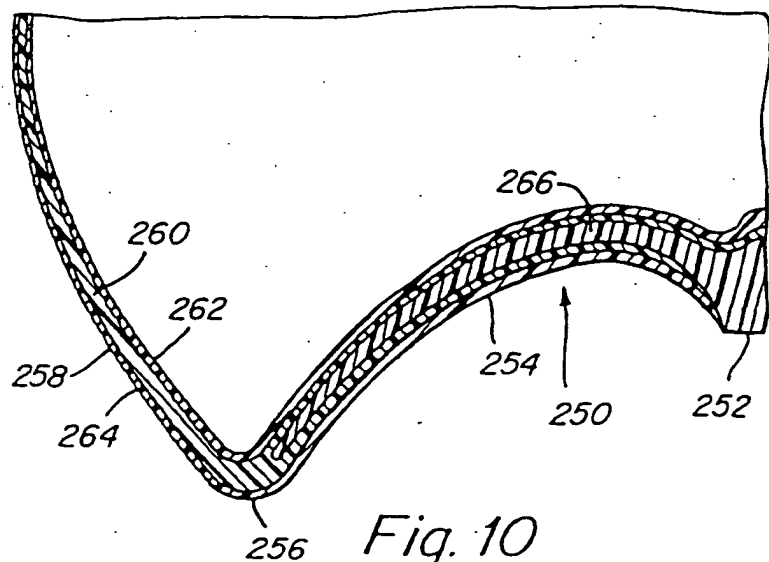


Fig. 10